

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122628

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C01G 53/00
C01G 49/00
C01G 51/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-305998

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1999

(72)Inventor : FUKAI KIYOSHI
YANAGIDA KUNIO
YANO SEIICHI

(54) LITHIUM-MANGANESE MULTI-COMPONENT OXIDE PARTICULATE COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-manganese multi-component oxide particulate composition which has a high energy density and high charging capacity and has an excellent cycle characteristic when used as a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The lithium-manganese multi-component oxide particulate composition which consists of the multi-component oxide expressed by the general formula, $\text{Li}_x\text{Mn}_1-y-z\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_a$ (where, M denotes at least at least one element selected from the group consisting of Cr and Al; N denotes at least one element selected from the group consisting of B, Mg, Si, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, Ce, Pr, Nd, Hf, Ta and Pb; (x), (y), (z) and (a) are respectively the numbers satisfying $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$ and $1.8 \leq a \leq 2.3$) and the multi-component oxide of which the crystal system is a tetragonal crystal or consists of a mixture composed of the multi-component oxide of which the crystal system is the tetragonal crystal and the multi-component oxide of which the crystal system is a rhombic crystal and in which the intensity ration R defined by $I(\text{rhombic crystal})/I(\text{tetragonal type})$ in X-ray diffraction is in a range of 0 to 0.3 is provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-122628

(P2001-122628A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 1 G	53/00	C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 0 2
	49/00	49/00	A 4 G 0 4 8
	51/00	51/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
	4/58	4/58	5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数12・OL (全 15 頁) 最終頁に続く			

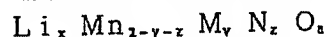
(21) 出願番号	特願平11-305998	(71) 出願人	000174541 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎之町西1丁1番23号
(22) 出願日	平成11年10月27日 (1999. 10. 27)	(72) 発明者	深井 清志 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
		(72) 発明者	柳田 玖二雄 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高エネルギー密度を有し、充放電容量が高く、しかも、サイクル特性にすぐれるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明によれば、一般式 (I)



(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。) で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度

比Rが0～0.3の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(Ⅰ)



(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。)で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI(斜方晶)/I(正方晶型)にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にあることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項2】NがV、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項3】比表面積が $0.1 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項4】タップ密度が $1.4 \sim 2.4 \text{ g/cc}$ である請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項5】SEM観察による二次粒子の粒子径が $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、その粒子の形状が球状である請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項6】リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物(これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。)を混合して混合物を得る第1工程と、上記混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成する第2工程とからなることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項7】リチウム化合物が水酸化リチウム、炭酸リチウム及び硝酸リチウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】3価のマンガン化合物が三酸化マンガン又はオキシ水酸化マンガンである請求項6に記載の製造方法。

【請求項9】固溶体化合物が酸化物である請求項6に記載の製造方法。

【請求項10】リチウム化合物が水酸化リチウム、炭酸リチウム及び硝酸リチウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、3価のマンガン化合物が三酸化マ

ンガン又はオキシ水酸化マンガンであり、固溶体化合物が酸化物である請求項6から8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】不活性ガスが窒素ガスである請求項6に記載の製造方法。

【請求項12】正極と負極と電解質を備えたリチウムイオン二次電池において、正極活物質として請求項1~5のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を用いてなるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法に関し、更に、このリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池の正極活物質として、従来より、 274 mAh/g の理論容量を有するリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO_2)が用いられている。しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、コバルトを原料とするところから、製造コストが高く、また、資源が限られているので、供給面でも不安がある。そこで、資源的に豊富で、しかも、低廉なマンガン为原料とするリチウムマンガン複合酸化物として、スピネル構造を有する4V級の LiMn_2O_4 が正極活物質として提案されている。しかし、この複合酸化物は、理論容量が 148 mAh/g と低く、また、充放電サイクル性能が劣るという欠点がある。

【0003】このような事情の下、コバルト酸リチウムと同程度(285 mAh/g)の理論容量を有する正方晶の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ と斜方晶又は単斜晶の LiMnO_2 がコバルト酸リチウムの代替材料として注目されるに至り、リチウムイオン二次電池の正極材料として期待されている。

【0004】単相である LiMO_2 (Mは遷移金属を示す。)は、例えば、特開平4-181660号公報、特開平9-245787号公報、特開平9-259927号公報、特開平9-306547号公報、特開平10-125307号公報、特開平10-308218号公報等に記載されている。正方晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ は、特開平5-295516号公報、特開平8-277118号公報、特開平11-195417号公報等に開示されている。また、正方晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ と斜方晶構造を有する LiMnO_2 との混合物からなるリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、特開平6-338320号公報に既に記載されている。

【0005】マンガン原子の一部を他の元素、即ち、置換元素で置換したリチウムマンガン複合酸化物組成物も、既に、知られている。例えば、斜方晶構造を有する

LiMnO_2 のマンガン原子の一部を他の元素で置換した複合酸化物は、例えば、特開平2-220358号公報、特開平10-27626号公報等に記載されており、また、正方晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ のマンガン原子の一部を置換元素で置換した複合酸化物は、例えば、特開平10-302766号公報に記載されている。

【0006】このようなリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池においては、従来のスピネル型の LiMn_2O_4 を含むマンガン系正極活物質に比べれば、容量やサイクル特性において、改善がなされているが、しかし、更なる特性の改善や低コスト化が強く求められている。

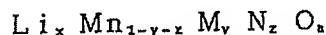
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質としてのリチウムマンガン複合酸化物における上述した問題を解決するためになされたものであって、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高エネルギー密度を有し、充放電容量が高く、しかも、サイクル特性にすぐれるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】更に、本発明は、そのようなリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いてなる高性能で安価なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式 (I)



(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。) で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が提供される。

【0010】更に、本発明によれば、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物 (これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。) を混合して混合物を得る第1工程と、上記混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成する第2工程とからなる上記リチウムマ

ンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、一般式 (I)



(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。) で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にある。

【0012】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が「晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなる」とは、そのリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物のX線回折チャートがJCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) カードNo. 38-0299に登録された正方晶構造の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ と同一のピークパターンを有するリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物からなるか、又はこれと斜方晶構造のリチウムマンガン複合酸化物である LiMnO_2 との混合物からなることを意味する。

【0013】更に、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が「X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にある」とは、X線回折において、正方晶型の (101) 面の回折ピークの回折強度 (以下、I (正方晶型) という。) に対する斜方晶の (010) 面の回折ピークの回折強度 (以下、I (斜方晶) という。) の比R (即ち、 $R = I (\text{斜方晶}) / I (\text{正方晶型})$) が0~0.3の範囲にあることを意味する。

【0014】層状構造を有する単斜晶 LiMnO_2 については、現在、JCPDSカードに記載されていないので、X線回折パターンから直接、結晶相の同定を行なうことができないが、しかし、例えば、M. Tabuchi et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 145, L49等の文献によると、単斜晶 LiMnO_2 のピークパターンが示されており、これは正方晶 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ とほぼ同一のピークパターンである。そこで、本発明においては、そのX線回折パターンがJCPDSカードNo. 38-0299に記載のX線回折パターンと同じである晶系を便宜

上、「正方晶型」とし、上記単斜晶もこの「正方晶型」に含まれる。

【0015】上述したように、強度比Rは、 I （斜方晶）/ I （正方晶型）にて定義され、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、この強度比Rが0~0.3の範囲にある。強度比Rが大きいほど、晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物における斜方晶の比率が高くなり、このような組成物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、サイクル特性と充放電容量が悪くなる傾向がある。そして、強度比Rが0.3を越えると、得られるリチウムイオン二次電池が実用的に十分なサイクル特性をもたなくなる。本発明によれば、強度比Rは、好ましくは、0~0.2の範囲である。

【0016】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物において、マンガン原子の一部を置換する元素を置換元素といい、本発明によれば、第1の置換元素Mは、Cr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、第2の置換元素Nは、B、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0017】上記第1の置換元素Mは、前記強度比Rを制御する元素であり、本発明に従って、主として正方晶型のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得るために必須の元素である。その理由は、必ずしも明らかではないが、 LiMnO_2 結晶において、マンガン原子が占有する位置の一部を置換元素Mが占めることによって、イオン半径の大きさの差に由来して、エネルギー的に安定な正方晶型が主たる晶系を占め、残りを不安定な斜方晶が占めるとみられる。

【0018】本発明によれば、第1の置換元素Mの置換量 y （モル）は、リチウムマンガン複合酸化物中のマンガン原子1モルのうち、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは、 $0.03 \leq y \leq 0.1$ の範囲である。第1の置換元素Mの置換量 y が小さすぎるときは、前記強度比Rが大きくなりやすく、従って、組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池のサイクル特性と充放電容量が悪くなる。他方、第1の置換元素Mの置換量 y が大きすぎるときは、そのような複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池は、放電容量が低下する。

【0019】本発明によれば、リチウムマンガン複合酸化物のマンガン原子の一部を上記第1の置換元素Mによって置換して、得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性と容量を改善し、第2の置換元素Nによって、更に、マンガン原子の一部を一部、置換することによって、上記サイクル特性と容量を一層、改善することができる。従って、第2の置換元素Nもまた、第1の置換元

素Mと同様に、得られるリチウムマンガン複合酸化物の結晶構造の安定化に寄与して、特性の改善に貢献するものとみられる。

【0020】本発明によれば、第2の置換元素Nの置換量 z （モル）は、リチウムマンガン複合酸化物中のマンガン原子1モルのうち、 $0 \leq z \leq 0.2$ の範囲にあることが好ましく、特に、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ の範囲にあることが好ましい。第2の置換元素Nの置換量 z が大きすぎるときは、得られるリチウムイオン二次電池の充放電容量が低下する。

【0021】前記一般式（I）において、 x は、化学量論上は1であるが、量論を外れるものも当然存在し得る。本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物においては、 x は、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ の範囲を取ることができる、リチウムが量論より多くても少なくとも、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0022】他方、前記一般式（I）において、 a は、上述した x 、 z の値と第2の置換元素Nの価数によって定まる値であり、その最小値と最大値は次のようにして決定される。即ち、 $x=0.8$ 、第2の置換元素Nの価数が2、 $z=0.2$ のとき、 $a=1.8$ にて最小値をとり、 $x=1.2$ 、第2の置換元素Nの価数が5、 $z=0.2$ のとき、 $a=2.3$ にて最大値をとる。

【0023】次に、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、比表面積が $0.1 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが特に好ましい。ここに、本発明において、比表面積とは、自動表面積測定装置（ユアサアイオニクス社製 monosorb MS-15）を用いて、BET一点法にて求めた値を指す。

【0024】リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいときは、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、急速に多量の電気量を取り出すことができないおそれがある。他方、比表面積が $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるときは、リチウムイオン二次電池中の電解液へのマンガンの溶出量が大きくなるので、充放電容量の低下（サイクル性）の問題が生じるおそれがある。

【0025】また、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、タップ密度が $1.4 \sim 2.4 \text{ g/cc}$ の範囲にあることが好ましい。ここに、本発明において、タップ密度とは、50 mL容量のメスシリンダーに粉体を10 g採取し、水平且つ平坦な硬質ゴム板上に50 mmの高さから垂直に50回落下させた後、タッピング後の容積 $V(\text{cc})$ を測定し、そのときの $10/V(\text{g/cc})$ の値を指す。

【0026】リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物のタップ密度が大きいほど、リチウムイオン二次電池の容積に占める正極活物質量が増え、容積当りの充放電容

10

20

30

40

50

量が多くできるという利点がある。しかし、タップ密度のみを高くしようとすると、正極活物質へのリチウムイオンの挿入、脱離の反応性が犠牲となるおそれがある。特に、本発明によれば、タップ密度は、 $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cc}$ の範囲にあることが好ましい。

【0027】更に、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、SEM（走査型電子顕微鏡写真）観察による二次粒子の粒子径が $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあると共に、その粒子形状が球状であることが好ましい。本発明において、一つの粒子の粒子径とは長径と短径の平均値を指し、平均粒子径はSEM像の任意の粒子200個の粒子径の平均値である。

【0028】リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の粒子径が $2 \mu\text{m}$ よりも小さいときは、タップ密度の低下につながり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、容積当りの充填量が減少し、充放電容量が低くなる。反対に、粒子径が $50 \mu\text{m}$ を越えるときは、そのような粒子は、ポリプロピレン等の高分子フィルムからなる正負極間のセパレータを貫通して、短絡させるおそれがある。特に、本発明によれば、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の粒子径は、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、なかでも、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが最も好ましい。

【0029】また、本発明において、粒子状組成物の形状が「球状」であるとは「真球状」である必要はなく、概ね「球状」であればよい。

【0030】上述したような本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、第1工程として、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物（これらマンガンとMとNの3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。）を混合して混合物を得、次いで、第2工程として、この混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成して、前記式（I）で表わされるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得ることができる。本発明においては、この焼成によってリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得る反応を、以下、リチウム化反応という。

【0031】本発明によれば、第1工程において、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物（これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。）を混合して混合物を得る。即ち、本発明によれば、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物として、それぞれの化合物を用いてもよく、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物との固溶体と元素Nの化合物を用いてもよく、3価のマンガン化合物と元素Nの化合物との固溶体と元素Mの化合物を用いてもよく、元素Mの化合物と元素Nの化合物の固溶体と3価のマンガン化合物とを用いてもよく、3価のマンガン化合

物と元素Mの化合物と元素Nの化合物のすべてを含む固溶体を用いてもよい。

【0032】上記第1工程において、リチウム化合物としては、最終的に目的とするリチウムマンガン複合酸化物組成物を与えるものであれば、特に、限定されるものではなく、例えば、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム等の有機酸リチウムや、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等の無機リチウム塩が用いられる。しかし、なかでも、価格、操作性等の観点から、リチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム又は硝酸リチウムが好ましく用いられる。

【0033】また、第1工程において、3価のマンガン化合物としては、最終的に目的とするリチウムマンガン複合酸化物組成物を与えるものであれば、特に、限定されるものではなく、例えば、二酸化マンガン（特に、電解二酸化マンガン）、三酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン等が用いられる。しかし、なかでも、価格や入手が容易である等の観点から、三酸化マンガン又はオキシ水酸化マンガンが好ましく用いられる。

【0034】上記三酸化マンガンは、既に、よく知られているように、二酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン等のマンガン化合物を大気中又は酸化性雰囲気下、約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で加熱することによって得ることができる。市販の三酸化マンガンを用いることもできる。

【0035】上記オキシ水酸化マンガンは、一般には、 MnOOH で表わされるが、正確には、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。即ち、オキシ水酸化マンガンは、一般に、1分子の水を有する三酸化マンガン（ Mn_2O_3 ）意味するが、しかし、本発明において、三酸化マンガンが有する水分子は1分子より少なくてもよく、また、1分子より多くてもよい。

【0036】上記オキシ水酸化マンガンは、既に、知られているように、種々の方法にて得ることができる。例えば、硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン等の2価のマンガン有する化合物をアルカリで中和した後、空気、酸素、過酸化水素等の酸化剤で酸化することにより得ることができる。また、例えば、上記2価のマンガン化合物の水溶液を炭酸化した後、アルカリ処理し、最後に、酸化処理することによっても得ることができる。市販のオキシ水酸化マンガンを用いることもできる。

【0037】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造において、前記元素MやNの化合物も、最終的に目的とするリチウムマンガン複合酸化物組成物を与えるものであれば、特に、限定されるものではなく、適宜のものが用いられる。従って、前記元素Mの化合物の具体例として、例えば、酸化クロム、水酸化クロム、硝酸クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢

酸アルミニウム等を挙げることができる。

【0038】また、前記元素Nの化合物の具体例として、例えば、ホウ酸、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、二酸化ケイ素、ケイ酸、酸化スカンジウム、二酸化チタン、水酸化チタン、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、水酸化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、塩化鉄、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸銅、硫酸銅、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酸化ガリウム、酸化

イットリウム、硝酸イットリウム、酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニル、酸化ニオブ、塩化ニオブ、酸化モリブデン、塩化ルテニウム、酸化スズ、塩化スズ、塩化アンチモン、酸化セリウム、硝酸セリウム、硝酸プラセオジウム、塩化ネオジウム、塩化ハフニウム、塩化タンタル、硫酸鉛、酢酸鉛、塩化鉛等の酸化物、水酸化物、無機塩、有機塩を挙げることができる。

【0039】前述したように、本発明によれば、第1工程において、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物（これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。）を混合して混合物を得る。

【0040】従って、第1の態様として、リチウム化合物、マンガン化合物、元素Mの化合物及び元素Nの化合物をそれぞれ別個に用意し、混合してもよい。第2の態様として、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物とを混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と元素Nの化合物と混合してもよい。第3の態様として、3価のマンガン化合物と元素Nの化合物とを混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と元素Mの化合物と混合してもよい。第4の態様として、元素Mの化合物と元素Nの化合物とを混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と3価のマンガン化合物と混合してもよい。第5の態様として、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物を混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と混合してもよい。

【0041】本発明によれば、このような種々の態様のなかでも、第5の態様に従って、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物を混合した後、大気下に焼成して、固溶体酸化物とし、これをリチウム化合物と混合して、混合物を得ることが好ましい。この態様によれば、3価のマンガン原子と元素Mと元素Nとの均一な固溶体酸化物を得ることができる。このような固溶体酸化物として、例えば、 $(Mn_{1-x-y-z}M_xN_z)_2O_3$ 等を例示することができる。ここに、bは、固溶体酸化物を電気的に中性にするように、z及び元素Nの価数によって定まる値である。

【0042】このような3価のマンガン原子と元素Mと

元素Nとの固溶体酸化物を得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば、元素Mの化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物等）と元素Nの化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物等）の水溶液を炭酸マンガンの粒子と混合し、攪拌しながら、蒸発乾固して、炭酸マンガンの粒子の表面上記元素Mの化合物と元素Nの化合物を被着させ、これを大気中で焼成することによって得ることができる。

【0043】また、別の方法として、例えば、炭酸マンガンの粒子と元素Mの化合物と元素Nの化合物とを混合して、炭酸マンガンの粒子の表面にこれら元素の化合物を被着させた後、高温で焼成して、焼結を過度に進めた粒子を作り、続けて、これを酸化性雰囲気下で再度、焼成することによっても得ることができる。

【0044】このようにして、第1工程を行なって、混合物を得た後、第2工程として、この混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成して、リチウム化反応を行なうことによって、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得ることができる。

【0045】本発明によれば、第2工程において、3価のマンガンが酸化又は還元反応によってその価数が変化しないように、上記混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成する。第2工程において、3価のマンガンが酸化又は還元反応によってその価数が変化すれば、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得ることができない。

【0046】上記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等が用いられるが、経済的観点から窒素ガスが好ましく用いられる。しかし、上記3価のマンガンの価数の変化を生ぜしめない雰囲気を形成するものであれば、どのような不活性ガスでも用いることができる。

【0047】第2工程において、混合物の焼成温度は、300℃から1000℃の範囲であり、好ましくは、470℃から900℃の範囲である。焼成温度が300℃よりも低いときは、リチウム化反応が不完全となる。一方、焼成温度が1000℃よりも高いときは、得られる複合酸化物粒子状組成物の一次粒子が過度に成長して、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、正極へのリチウムの出入りが困難となって、満足すべき特性を有する電池を得ることが困難である。

【0048】第2工程において、焼成温度の最適値と生成物、即ち、リチウムマンガン複合酸化物組成物の結晶相は、用いる置換元素種によって変化する。例えば、置換元素を用いない場合には、470℃から900℃の全温度範囲において斜方晶の複合酸化物組成物が生成する。マンガン原子の一部をクロム原子で置換した場合には、正方晶型の複合酸化物組成物のみが生成するか、又は正方晶型と斜方晶の複合酸化物組成物が生成し、焼成温度が高いほど、正方晶型の比率がより高くなる。一

方、マンガン原子の一部をアルミニウム原子で置換した場合には、正方晶型と斜方晶の複合酸化物組成物の混合物が生成し、この場合には、焼成温度が高いほど、斜方晶の生成物が主体になり、クロム原子で置換した場合と比べて、その変化は顕著である。

【0049】本発明によるリチウムイオン二次電池は、このようにして得られるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いるものである。

【0050】非水電解質（有機電解質）を用いるリチウムイオン二次電池の一例を図1に示す。正極1と負極2は、非水電解液を含浸させたセパレータ3を介して対向して電池容器4内に収容されており、上記正極1は正極集電体5を介して正極用リード線6に接続されており、また、負極2は負極集電体7を介して負極用リード線8に接続されて、電池内部で生じた化学エネルギーを上記リード線6及び8から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るように構成されている。

【0051】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、これに導電剤、結着剤、充填剤等を配合し、混練して合剤（ペースト）とし、これを、例えば、ステンレスメッシュからなる正極集電体に塗布、圧着し、減圧下に加熱乾燥して、正極とする。しかし、必要に応じて、上記合剤を円板状等、適宜の形状に加圧成形し、必要に応じて、真空中に熱処理して、正極としてもよい。

【0052】上記導電剤は、リチウムイオン二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば、特に限定されない。従って、導電剤として、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン等の導電性高分子物質等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。導電剤の配合量は、特に限定されないが、通常、上記合剤において、1～50重量%の範囲であり、好ましくは、2～30重量%の範囲である。

【0053】上記結着剤も、特に限定されず、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。これらも単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。結着剤の配合量も、特に限定されないが、通常、上記合剤において、1～50重量%の範囲が好ましく、特に、2～30重量%の範囲が好ましい。

【0054】上記充填剤は、必要に応じて、合剤に配合

される。充填剤としては、リチウムイオン二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば、特に限定されず、従来より知られているものが適宜に用いられる。従って、このような充填剤として、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を挙げることができる。充填剤の配合量も、特に、限定されるものではないが、通常、上記合剤において、0～30重量%の範囲である。

【0055】本発明によるリチウムイオン二次電池において、負極材料としては、従来、リチウムイオン二次電池に用いられているものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料が用いられる。

【0056】正極及び負極は、通常、集電体上に形成される。この集電体としては、特に、限定されるものではないが、通常、ステンレス鋼やそのメッシュ等が用いられる。

【0057】また、非水電解液も、従来より知られているものであれば、いずれでもよいが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート等のようなカーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等のようなエーテル類等の有機溶媒中に過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）やヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）等の解離性リチウム塩類を溶解させたものを挙げることができる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のようなポリオレフィン樹脂からなる多孔性フィルム等が用いられるが、これに限定されるものではない。

【0058】本発明によるリチウムイオン二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオムービー等の携帯電子機器類に好適に用いることができるほか、移動体搭載用バッテリー、家庭用補助電源等の大型電池としての応用も可能である。

【0059】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0060】（リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の調製）

実施例1

炭酸マンガ（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 109.20g と水酸化アルミニウム 3.90g （ $\text{Al}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比 $=0.05$ ）とを 500mL 容量のビーカーに入れ、これに水 250mL を加えて攪拌し、均一に混合、分散させて、スラリーを得た。攪拌しながら、このスラリーを加熱して、水分を蒸発乾固させ、その後、電気乾燥機に

13

て一晚乾燥させた。得られた塊状物を粉碎して、表面に水酸化アルミニウムを被着した炭酸マンガンを得た。次に、このように、表面に水酸化アルミニウムを被着した炭酸マンガンをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1150℃で4時間焼成した後、冷却し、粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、アルミニウム5モル%を固溶したマンガ酸化物粉を得た。X線回折の結果、三二酸化マンガ Mn_2O_3 (JCPDSカードNo. 41-1442) のピークパターンに一致した。

【0061】次に、上記アルミニウム固溶三二酸化マンガ $7.75g$ と水酸化リチウム一水和物 $4.20g$ ($Li/(Mn+Al)$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した。これをアルミナ製坩堝に入れ、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をアルミニウムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($LiMn_{0.95}Al_{0.05}O_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0062】実施例2

炭酸マンガ (球状、粒径 $10\mu m$) $109.20g$ と酢酸クロム $11.46g$ ($Cr/(Mn+Cr)$ モル比=0.05) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを5モル%固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム固溶三二酸化マンガ $7.88g$ と水酸化リチウム一水和物 $4.20g$ ($Li/(Mn+Cr)$ モル比=1.00) を乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0063】実施例3

炭酸マンガ (球状、粒径 $10\mu m$) $111.50g$ と酢酸クロム $6.87g$ ($Cr/(Mn+Cr)$ モル比=0.03) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを3モル%固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム固溶三二酸化マンガ $7.89g$ と水酸化リチウム一水和物 $4.20g$ ($Li/(Mn+Cr)$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、アルゴンガス雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの3モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($LiMn_{0.97}Cr_{0.03}O_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0064】実施例4

炭酸マンガ (球状、粒径 $10\mu m$) $109.20g$ と酢酸クロム $11.46g$ ($Cr/(Mn+Cr)$ モル比=0.05) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを5モル%固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム固

14

溶三二酸化マンガ $7.88g$ と水酸化リチウム一水和物 $4.20g$ ($Li/(Mn+Cr)$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0065】このようにして得られたリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物の走査電子顕微鏡写真を図2に示し、X線回折チャートを図3に示す。

【0066】実施例5

炭酸マンガ (球状、粒径 $10\mu m$) $103.46g$ と酢酸クロム $22.92g$ ($Cr/(Mn+Cr)$ モル比=0.10) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを10モル%固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム固溶三二酸化マンガ $7.86g$ と水酸化リチウム一水和物 $4.20g$ ($Li/(Mn+Cr)$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの10モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($LiMn_{0.90}Cr_{0.10}O_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0067】実施例6

炭酸マンガ (球状、粒径 $10\mu m$) $91.96g$ と酢酸クロム $45.83g$ ($Cr/(Mn+Cr)$ モル比=0.20) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを20モル%固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム固溶三二酸化マンガ $7.84g$ と水酸化リチウム一水和物 $4.20g$ ($Li/(Mn+Cr)$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの20モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($LiMn_{0.80}Cr_{0.20}O_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0068】実施例7

炭酸マンガ (球状、粒径 $10\mu m$) $50g$ をアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1150℃で4時間焼成し、冷却した後、得られた塊状物を粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、三二酸化マンガ粉を得た。この三二酸化マンガ $30.00g$ と酢酸クロム $4.58g$ と炭酸リチウム $14.78g$ ($Cr/(Mn+Cr)=0.05$, $Li/(Mn+Cr)=1.00$) とを300mL容量ビーカーに入れ、これに水150mLを加えて攪拌し、均一に混合、分散させて、スラリーを得た。

【0069】攪拌しながら、このスラリーを加熱し、水分を蒸発乾固させ、その後、電気乾燥機にて一晚乾燥さ

せた。得られた塊状物を乳鉢で粉碎し、アルミナ製坩堝に入れ、窒素雰囲気下、800℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0070】実施例8

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 105.75gと硝酸クロム九水和物20.0gと硝酸鉄九水和物12.12g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.03$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄3モル%を固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム及び鉄固溶三二酸化マンガ7.88gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%を鉄で置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0071】実施例9

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 97.71gと硝酸クロム九水和物20.01gと硝酸鉄九水和物40.40g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.10$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄10モル%を固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム及び鉄固溶三二酸化マンガ7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの10モル%を鉄で置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0072】実施例10

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 86.21gと硝酸クロム九水和物20.01gと硝酸鉄九水和物80.80g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.20$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄20モル%を固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム及び鉄固溶三二酸化マンガ7.90gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの20モル%を鉄で置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20

0秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0073】実施例11

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 105.75gと酢酸クロム11.46gと硫酸コバルト七水和物8.43g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})=0.05$, $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})=0.03$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%とコバルト3モル%を固溶した三二酸化マンガを得た。このクロム及びコバルト固溶三二酸化マンガ7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をコバルトで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.99}$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0074】このようにして得られた複合酸化物粒子状組成物のX線回折チャートを図3に示す。

【0075】実施例12

炭酸マンガ (球状、粒径25 μm) 105.75gと酢酸クロム11.46gとメタバナジン酸アンモニウム3.51g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{V})$ モル比=0.05, $\text{V}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{V})$ モル比=0.03) とを500mL容量のビーカーに入れ、これに水250mLを加えて攪拌し、均一に混合、分散させて、スラリーを得た。攪拌しながら、このスラリーを加熱して、水分を蒸発乾燥させ、その後、電気乾燥機にて一晚乾燥させた。得られた塊状物を粉碎して、表面に酢酸クロムとメタバナジン酸アンモニウムとを被着した炭酸マンガ粒子を得た。次に、このように、表面に酢酸クロムとメタバナジン酸アンモニウムとを被着した炭酸マンガをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1075℃で4時間焼成した後、冷却し、粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、クロム5モル%とバナジウム3モル%を固溶した三二酸化マンガ粉を得た。

【0076】このクロム及びバナジウム固溶三二酸化マンガ7.87gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をバナジウムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{V}_{0.03}\text{O}_{1.99}$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0077】実施例13

炭酸マンガ (球状、粒径5 μm) 105.75gと硝酸クロム九水和物20.01gと硫酸銅五水和物7.49g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})=0.05$, $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})=0.03$) とを用いて、実施例1と同様

にして、クロム5モル%と銅3モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム及び銅固溶三二酸化マンガン7.91gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%を銅で置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{1.985}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0078】実施例14

電解二酸化マンガン(フレーク状、粒径30 μm)79.98gと硝酸クロム九水和物20.01gと硝酸セリウム六水和物13.03g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})=0.05$, $\text{Ce}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})=0.03$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%とセリウム3モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム及びセリウム固溶三二酸化マンガン8.13gと硝酸リチウム6.90g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をセリウムで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_{2.015}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0079】実施例15

炭酸マンガン(球状、粒径10 μm)105.75gと硝酸クロム20.01gと硝酸アルミニウム九水和物11.25g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Al})=0.05$, $\text{Al}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Al})=0.03$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%とアルミニウム3モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム及びアルミニウム固溶三二酸化マンガン7.80gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Al})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をアルミニウムで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0080】実施例16

炭酸マンガン(球状、粒径10 μm)102.31gと硝酸クロム20.01gと硝酸鉄六水和物12.12gと硫酸コバルト七水和物8.43g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.03$, $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.03$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄3モル%とコバルト3モル%とを固溶した三二酸化

化マンガンを得た。このクロム、鉄及びコバルト固溶三二酸化マンガン7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%を鉄で置換し、マンガンの3モル%をコバルトで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0081】実施例17

炭酸マンガン(球状、粒径10 μm)109.20gと酢酸クロム11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム固溶三二酸化マンガン7.88gと水酸化リチウム一水和物4.41g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.05)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2.025}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0082】実施例18

炭酸マンガン(球状、粒径10 μm)109.20gと酢酸クロム11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム固溶三二酸化マンガン7.88gと水酸化リチウム一水和物3.99g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.95)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{1.975}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0083】比較例1

炭酸マンガン(球状、粒径10 μm)114.95gをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1150℃で4時間焼成し、冷却した後、得られた塊状物を粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、三二酸化マンガン粉を得た。この三二酸化マンガン7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g (Li/Mn モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 (LiMnO_2)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0084】比較例2

炭酸マンガンを（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 114.95g をアルミナ製坩堝に入れ、大気中、 1150°C で4時間焼成し、冷却した後、塊状物を粉碎し、更に、酸素雰囲気下、 800°C で10時間焼成して、三酸化マンガンを得た。この三酸化マンガンを 7.89g と水酸化リチウム水和物 4.20g （ $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ モル比 $=1.00$ ）とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、 650°C で15時間焼成して、リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物（ LiMnO_2 ）を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。このように得られた粒子状組成物のX線回折チャートを図3に示す。

【0085】比較例3

炭酸マンガンを（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 111.50g と硫酸コバルト七水和物 8.43g （ $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Co})$ モル比 $=0.03$ ）とを用いて、実施例1と同様にして、コバルト3モル%を固溶した三酸化マンガンを得た。このコバルト固溶三酸化マンガンを 7.91g と水酸化リチウム水和物 4.20g （ $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Co})$ モル比 $=1.00$ ）とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、 650°C で15時間焼成して、マンガンの3モル%をコバルトで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物（ $\text{LiMn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$ ）を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0086】比較例4

炭酸マンガンを（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 111.50g と硝酸鉄九水和物 12.12g （ $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ モル比 $=0.03$ ）とを用いて、実施例1と同様にして、鉄3モ

ル%を固溶した三酸化マンガンを得た。この鉄固溶三酸化マンガンを 7.90g と水酸化リチウム水和物 4.20g （ $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ モル比 $=1.00$ ）とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、 650°C で15時間焼成して、マンガンの3モル%をFeで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物（ $\text{LiMn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ ）を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0087】（リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物の結晶相、強度比R、タップ密度、比表面積及びSEM平均粒径の評価）上記実施例1～18及び比較例1～4において得られたリチウムマンガ複合酸化物のそれぞれについて、複合酸化物における置換元素種とそれによるマンガンの置換量、リチウム量論比及び焼成温度を表1に示す。また、上記実施例1～18及び比較例1～4において得られたリチウムマンガ複合酸化物のそれぞれについて、X線回折による結晶相、強度比R（I（斜方晶）/I（正方晶型））、タップ密度、比表面積及びSEM平均粒径を表2に示す。

【0088】結晶相は、粉末X線回折装置（理学電機（株）製RAD 2C、ターゲットCuK α ）を用いて同定した。強度比R（I（斜方晶）/I（正方晶型））は、X線回折において、斜方晶の LiMnO_2 （JCPDSカードNo. 35-0749）の（010）面の強度/正方晶型の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （JCPDSカードNo. 38-0299）の（101）面の強度の比から求めた。

【0089】

【表1】

	M元素	置換量 (%)	N元素	置換量 (%)	L i 量給比	焼成温度 (℃)
実施例 1	A l	5	—	—	1.00	500
実施例 2	C r	5	—	—	1.00	500
実施例 3	C r	3	—	—	1.00	650
実施例 4	C r	5	—	—	1.00	650
実施例 5	C r	10	—	—	1.00	650
実施例 6	C r	20	—	—	1.00	650
実施例 7	C r	5	—	—	1.00	800
実施例 8	C r	5	F e	3	1.00	650
実施例 9	C r	5	F e	10	1.00	650
実施例 10	C r	5	F e	20	1.00	650
実施例 11	C r	5	C o	3	1.00	650
実施例 12	C r	5	V	3	1.00	650
実施例 13	C r	5	C u	3	1.00	650
実施例 14	C r	5	C e	3	1.00	650
実施例 15	C r	5	—	—	1.00	500
実施例 16	A l	3	—	—	—	—
	C r	5	F e	3	1.00	650
実施例 17	C r	5	C o	3	—	—
			—	—	1.05	650
実施例 18	C r	5	—	—	0.95	650
比較例 1	—	—	—	—	1.00	500
比較例 2	—	—	—	—	1.00	650
比較例 3	—	—	C o	3	1.00	650
比較例 4	—	—	F e	3	1.00	650

[0090]

【表2】

	XRD結晶相	強度比R	タップ密度 (g/cc)	比表面積 (m ² /g)	SEM粒径 (μm)
実施例 1	正方晶型+斜方晶	18/100	1.76	0.24	12.5
実施例 2	正方晶型+斜方晶	7/100	2.05	0.40	13.3
実施例 3	正方晶型+斜方晶	21/100	1.84	0.43	13.1
実施例 4	正方晶型+斜方晶	6/100	2.01	0.30	13.7
実施例 5	正方晶型+斜方晶	5/100	1.87	0.39	13.3
実施例 6	正方晶型+斜方晶	2/100	1.93	0.36	13.5
実施例 7	正方晶型	0/100	2.11	0.34	12.8
実施例 8	正方晶型	0/100	1.82	0.38	12.6
実施例 9	正方晶型+斜方晶	2/100	1.79	0.34	12.9
実施例 10	正方晶型	0/100	1.75	0.48	12.9
実施例 11	正方晶型+斜方晶	2/100	1.83	0.30	12.6
実施例 12	正方晶型	0/100	2.00	0.31	29.9
実施例 13	正方晶型	0/100	1.62	0.51	7.6
実施例 14	正方晶型	0/100	1.81	0.48	35.7
実施例 15	正方晶型+斜方晶	2/100	1.82	0.31	12.8
実施例 16	正方晶型	0/100	1.80	0.38	13.0
実施例 17	正方晶型	0/100	1.89	0.76	12.4
実施例 18	正方晶型+斜方晶	11/100	1.92	0.30	12.9
比較例 1	斜方晶	100/0	1.79	0.69	11.8
比較例 2	斜方晶	100/0	1.85	0.87	12.2
比較例 3	斜方晶+正方晶型	100/3	1.76	0.62	12.5
比較例 4	斜方晶	100/0	1.73	0.41	12.5

【0091】（リチウムイオン二次電池の調製とその特性の評価）

実施例 19

上記実施例 4、11 及び比較例 2 において得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物のそれぞれをリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いて、試験用リチウムイオン二次電池を調製して、電池特性の評価を行なった。

【0092】試験用リチウムイオン二次電池は次のようにして調製した。即ち、それぞれの活物質とアセチレンブラック（導電剤）とポリテトラフルオロエチレン（結着剤）を乳鉢で均一に混合した。これを加圧プレスにて直径 16 mm に型抜きし、真空乾燥して、正極とした。密閉加圧型セルに正極とセパレーター（ポリプロピレン製膜、商品名セルガード）、負極材のリチウム箔、電解液として 1 M 濃度の過塩素酸リチウム（LiClO₄）を EC/DMC（1：1）に溶解した液を封入して、充放電試験用の電池を調製した。

【0093】このようにして調製したそれぞれの電池について充放電試験を行なった。充放電条件は、電流密度 0.2 mA/cm²、カットオフ電圧は、上限 4.3 V～下限 2.0 V とした。

【0094】電池の初期放電容量を図 4 に示す。実施例

4（クロム置換）と実施例 11（クロムとコバルト置換）による複合酸化物を正極活物質とした電池は、その初期放電容量が大幅に改善されている。

【0095】充放電サイクルに伴う放電容量の推移を図 5 に示す。前記実施例 4 と実施例 11 で得られた粒子状組成物を正極活物質として用いた電池によれば、30 サイクル後においても、初期容量と殆ど変わらない高い放電容量を保持している。

【0096】このように、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、リチウムイオン二次電池用正極活物質としてすぐれた特性を有する。

【0097】

【発明の効果】以上のように、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、前記一般式（I）で表わされ、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X 線回折における I（斜方晶）/I（正方晶型）にて定義される強度比 R が 0～0.3 の範囲にある。かくして、このようなリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高エネルギー密度を有し、充放電容量が高く、しかも、サイクル特性にすぐれるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組

30

40

50

成物を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、リチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】は、実施例4において得られた本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の走査電子顕微鏡写真である。

【図3】は、実施例4、実施例11及び比較例2において得られた粒子状組成物のそれぞれX線回折チャートである。

【図4】は、実施例4、実施例11及び比較例2におい*

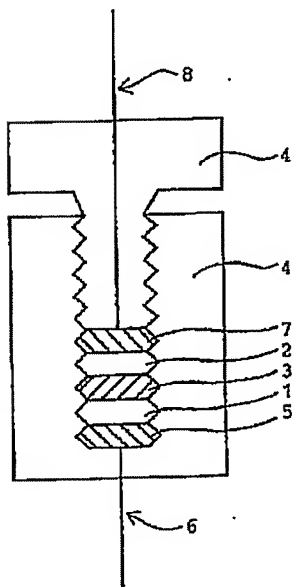
*て得られた粒子状組成物をそれぞれ正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池における初期放電曲線である。

【図5】は、実施例4、実施例11及び比較例2において得られた粒子状組成物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池におけるサイクル毎の放電容量を示す曲線である。

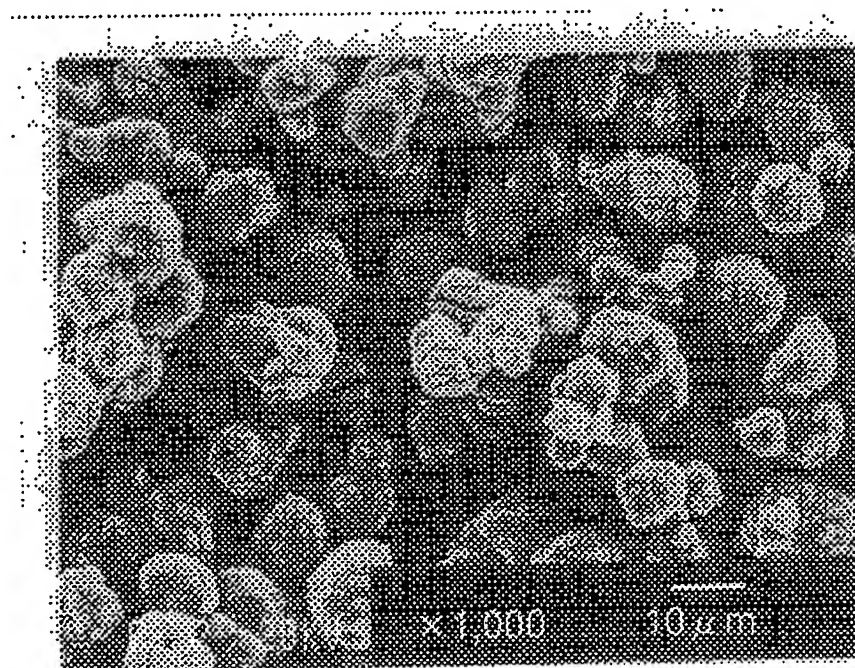
【符号の説明】

1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…電池容器、
5…正極集電体、6…正極用リード線、7…負極集電体、8…負極用リード線。

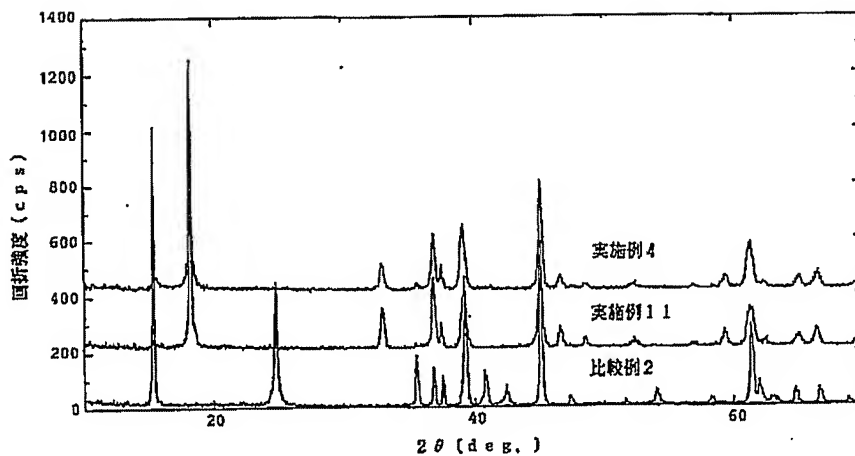
【図1】



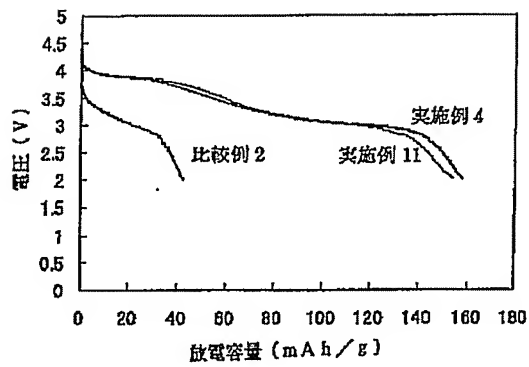
【図2】



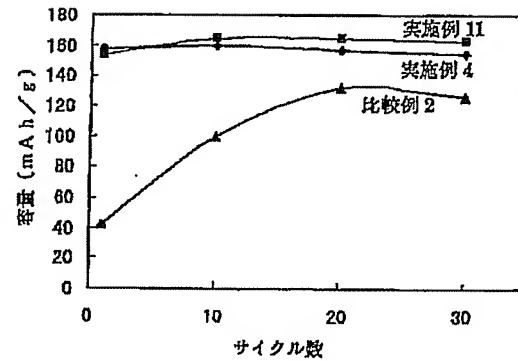
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

テーマコード (参考)

Z

(72)発明者 矢野 誠一

大阪府堺市戎島町5丁目1番地 堺化学工業
株式会社内

Fターム(参考) 4G002 AA07 AA08 AA09 AA10 AA12

AB01 AE05

4G048 AA04 AA05 AB01 AB05 AC06

AD04 AD06 AE05 AE07

5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BB05

BC01 BC06 BD00 BD02 BD05

5H014 AA02 BB01 BB06 EE10 HH02

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12

AM03 AM04 AM07 CJ02 CJ08

CJ28 HJ07 HJ13